

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-084428

(43)Date of publication of application : 09.07.1981

(51)Int.Cl.

C22B 15/08

C01B 19/00

C22B 15/12

(21)Application number : 54-159238

(71)Applicant : NIPPON SHINKINZOKU KK

(22)Date of filing : 10.12.1979

(72)Inventor : MAEDA OSAMU
DOI HIROSHI

(54) METHOD OF RECOVERING TELLURIUM AND COPPER FROM TELLURIUM-CONTAINING COPPER SLIME

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate and recover Te from Cu slime with a high yield by a method wherein Te-containing Cu slime is dissolved into a mineral acid in the presence of H₂O₂, the solution pH is adjusted to precipitate and separate Cu, then pH is readjusted.

CONSTITUTION: From a slime produced in refining Cu, noble metals such as Au and Ag are separated and recovered, then the remaining slime containing Te, Cu, and Se is made slurry by water and a mineral acid.

The slurry is dissolved by adding a small amount of hydrogen peroxide water, heated to a temperature over 50° C, its pH is adjusted to 10W12.5 by adding an alkali such as NaOH or Na₂CO₃, so that Cu is precipitated and recovered in the form of hydroxide and carbonate. The solution in which Te remains is filtered, its pH is adjusted to 3.0W6.8 by adding hydrochloric acid or sulfuric acid, so that Te is precipitated and recovered as oxide. From the remaining solution, Se is recovered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—84428

⑬ Int. Cl.³

C 22 B 15/08

C 01 B 19/00

C 22 B 15/12

識別記号

庁内整理番号

7128—4K

7508—4G

7128—4K

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月9日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 含テルル銅スライムからテルルと銅を回収する方法

⑯ 特 願 昭54—159238

⑰ 出 願 昭54(1979)12月10日

⑱ 発 明 者 前田治

東大阪市永和3丁目17番5号

⑲ 発 明 者 土井博司

寝屋川市錦町9丁目7番地

⑳ 出 願 人 日本新金属株式会社

大阪市北区天満橋1丁目8番41号

㉑ 代 理 人 弁理士 松井政広

明 細 書

1. 発明の名称

含テルル銅スライムからテルルと銅を回収する方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 含テルル銅スライムを過酸化水素の存在下に鉱酸に溶解し
- (2) 得られる溶液にアルカリを加え pH 10～12.5 として、生ずる銅を含む沈殿を分離し
- (3) 得られる溶液に鉱酸を加え pH 3.0～6.8 として、生ずるテルルを含む沈殿を分離することからなる含テルル銅スライムからテルル、銅等の有用金属を回収する方法。
2. 特許請求の範囲第1項記載の方法であつて、アルカリによる銅沈殿の生成を pH 11～12.5 で行うことを特徴とする方法。
3. 特許請求の範囲第1項記載の方法であつて、アルカリによる銅沈殿の生成を 50℃ 以上で実施することを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は銅精錬等で生じるスライムから貴金属等を分離した後、生じるテルルを多量に含むスライムよりテルルと銅を効率よく回収する方法に関する。

テルル及び銅を多量に含むこれらスライムでは Cu、Te のイオン化傾向が酸素より貴であり、また Cu と Te とが金属間化合物を形成していたりするため、今日該スライムから Cu や Te を有効に回収する方法がなくデッドストックとなつている。勿論これまでに種々の提案がなされており、鉱酸による溶解、ソーダ焙焼法、加圧抽出法等があるが、塩酸、硫酸には何等かの補助的酸化手段を加えないと溶解せず、硝酸には溶解するが、有毒ガスを発生し、ソーダ焙焼法も同様に有毒ガスを発生し、加圧抽出法は複雑な装置を必要とする。そのようなわけで、折角有効な方法も公害防除安全対策に費用がかかる等の理由によつて今日まで含テルル銅スライムよりの Te と Cu の回収は効率よく実施されることがない。

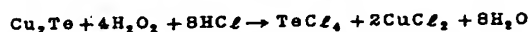
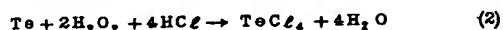
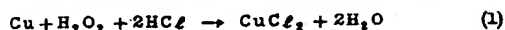
本発明者等はいろいろな溶解法を試みた後に、鉱酸と過酸化水素水の併用が含テルル銅スライム

(以下単にスライムという)を有害ガスの発生を伴うことなく効率よく溶解することを見出し本発明を完成した。

本発明によれば、

- (1) 含テルル銅スライムを過酸化水素の存在下に鉍酸に溶解して残渣を除き、
- (2) 得られる溶液にアルカリを加え pH 10 ~ 12.5 として、生ずる銅を含む沈殿を分離し、
- (3) 得られる母液に鉍酸を加え pH 3.0 ~ 6.8 として、生ずるテルルを含む沈殿を分離することからなる含テルル銅スライムからテルル、銅等の有用金属を回収する方法が提供される。

本発明の方法において溶解段階の反応は、鉍酸として塩酸を使用する場合についていえば、



と考えられるが、これに限定されるものではない。

本発明の方法においてスライムは水と鉍酸でスラリー状にして過酸化水素水を少量ずつ添加して

溶解する。

本発明の方法において使用される鉍酸は、塩酸、硫酸、硝酸のいずれかである。鉍酸は化学量論的所要量の1当量以上が使用される。

本発明の方法において使用される過酸化水素は市販の30 ~ 40 %水溶液でよく、その使用量は含有金属に対して化学量論的所要量以上とし、酢濃度は使用する酸によつても異なるが、一般に初期濃度はスラリー状態で工業薬品 JIS 1級の1/2程度とする。酸分解処理して得られる溶液にアルカリを加え、pH 10 ~ 12.5 で Cu 分を沈殿させ、Te, Se 等は溶液中に留める。ここで使用するアルカリはどのようなものであつてもよいが経済性から実際は NaOH, NaCO₃ が専ら使用され、Cu 分はそれぞれ水酸化物または炭酸塩として沈殿する。沈殿物の分離は通常母液によるが、他の方法によつてもよい。

母液は主として亜テルル酸アルカリ(および亜セレン酸アルカリ)を含むが、酸を加えて pH を6前後にすると Te が酸化テルルとして

沈殿し、Se 分は溶液中に残存する。ここに使用する酸は何であつてもよいが、実際には塩酸か硫酸か硝酸である。

最初の溶解段階は低温(50℃以下)で行う方が、H₂O₂の金属との反応以外による無駄な分解が抑制されて効率的である。H₂O₂水は少量ずつ反応槽の中心底部から添加するのが効果的である。

Cu 分沈殿段階は pH 10 以上、好ましくは 11 以上にし、pH 領域を Cu 沈殿物の再溶解の起らないようにコントロールして行うのが望ましい。pH 11 以上で Cu 分と Te 分の完全な分離が起る。Cu 分沈殿段階は Cu 沈殿の母液性、および亜テルル酸アルカリの生成溶解の見地から 50℃以上が好ましく最も好ましくは 75 ~ 85℃で行う。

Te 沈殿段階は pH を 3.0 ~ 6.8 最も好ましくは 5 ~ 6 に調整することによつて行う。この母液からは Se が回収される。

このようにして分取した Cu の水酸化物または炭酸塩および酸化テルルからは既知の手段によつて Cu および Te を回収し、さらに他の有用金属を

分離回収することができる。

次に本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1

成分	Te	Cu	Se	As	Pb	Sb
含有量(%)	44.35	40.43	0.162	9.13	1.14	0.34

を含むスライム 50 g に 6 N-HCl 400 ml を加え、攪拌しながら 45℃以下に保つて濃度 35 % の H₂O₂ 水 70 ml を少量ずつ加え完全に溶解した。この溶液を 80℃以上に加熱し、35 % NaOH 溶液 300 ml を添加して pH 11.8 とし 1 時間攪拌した。生成した水酸化銅(沈殿)と亜テルル酸ナトリウム(溶質)を母液し、溶液(洗浄水を含む)に HCl を加えて pH を 6 に調節し 1 時間攪拌した後、母液、水洗して酸化テルルを得た。

得られた粗水酸化銅は 34.0 g であり、固体 Cu 分としての回収量は 20.21 g 回収率は 100 % であつた。酸化テルルの収量は 31.3 g で Te の回収量は 20.81 g 回収率は 94 % であつた。

水酸化銅と酸化テルルの分析結果は次の通りである。

特開昭56-84428(3)

成分	Te	Cu	Se	As	Pb	Sb	理論含有量 (%)
酸化テルル	66.50	0.001	0.00	0.575	0.00	0.14	Te 22.175
水酸化銅	3.17	59.44	0.00	0.385	0.00	0.95	Cu 20.215

実施例 2

実施例 1 で使用したのと同じスライム 50 g に 6N-HCl 200ml を加え、攪拌しながら 30% H₂O₂ 水 80ml を少量ずつ加え 40℃ 以下に保つて完全に酸分解した。この溶液に 35% NaOH 溶液 200ml を加えて pH を 12 とし、以下実施例 1 と同様に処理して、水酸化銅と酸化テルルを得た。

粗水酸化銅の収量は 31.2 g であり、Cu の回収率は 99.9% であった。酸化テルルの収量は 32.0 g で、回収率 96% であった。

酸化テルルと水酸化銅の分析結果は次の通りである。

成分	Te	Cu	Se	As	Pb	Sb
酸化テルル	66.5	0.06	0.00	0.89	0.33	0.13
水酸化銅	2.84	64.84	0.10	0.270	0.00	0.51

実施例 4

実施例 1 で使用したのと同じスライム 50 g に 6N-HCl 120ml, 6N-HNO₃ 240ml を加え、攪拌しながら、30% H₂O₂ 水 40ml を少量ずつ加え、40℃ 以下で完全に酸分解した。この溶液に 35% NaOH 溶液 200ml を加え、pH を 12 とし、以下実施例 1 と同様に処理して、水酸化銅と酸化テルルを得た。

粗水酸化銅の収量は 28.5 g であり、Cu の回収率は 99.9% であった。酸化テルルの収量は 30.2 g で Te の回収率は 96% であった。

得られた水酸化銅と酸化テルルの分析結果は次の通りである。

成分	Te	Cu	Se	As	Pb	Sb
酸化テルル	70.50	0.07	0.00	0.835	0.00	0.05
水酸化銅	0.95	70.95	0.01	0.200	0.00	0.61

比較例 1

実施例 1 で使用したのと同じスライム 50 g に 6N-HCl 400ml を加え、80℃ で 2 時間攪拌し酸

実施例 3

成分	Te	Cu	Se	As	Pb	Sb
含有量(%)	57.41	40.64	0.12	1.20	0.61	0.04

を含むスライム 50 g に 9N-H₂SO₄ 400ml を加え、攪拌しながら、30% H₂O₂ 水 130ml を少量ずつ加え 40℃ 以下の温度に保つて完全に溶解した。この溶液に 35% NaOH 溶液 600ml を加えて pH 12 とし、以下実施例 1 と同様に処理して水酸化銅と酸化テルルを得た。

粗水酸化銅の収量は 33.4 g であり、Cu の回収率は 99.8% であった。酸化テルルの収量は 36.6 g で、Te の回収率 94.8% であった。

得られた水酸化銅と酸化テルルの分析結果は次の通りである。

成分	Te	Cu	Se	As	Pb	Sb
水酸化銅	2.64	60.74	0.02	0.10	0.00	0.04
酸化テルル	74.4	0.018	0.00	0.24	0.07	0.03

分解処理したがスライムの溶解は起らず、更にこの分離液に 35% NaOH を加えて pH を 12 としたが、殆んど沈殿は得られなかった。

比較例 2

実施例 3 で使用したのと同じスライム 50 g に 9N-H₂SO₄ 400ml を加え比較例 1 と同様に処理したがスライムは殆んど溶解しなかった。

特許出願人 日本冶金株式会社

代理人 弁理士 松井政広